

(C) WPI / DERWENT

AN - 1994-124200 [15]

AP - JP19920230127 19920828

CPY - MITR

DC - A14 A23 A26 A85 A95 L03 Q63 V04 W03 X12

DR - 5214-U 5272-U

FS - CPI;GMPI;EPI

IC - C08K7/02 ; C08L67/02 ; F16F15/02

MC - A05-E01D A06-A00E2 A07-A04F A08-R01 A12-H09 L03-J

- V04-S09 W03-G01A W03-G01C X12-E02B

PA - (MITR) MITSUBISHI RAYON CO LTD

PN - JP6073276 A 19940315 DW199415 C08L67/02 009pp

PR - JP19920230127 19920828

XA - C1994-057363

XIC - C08K-007/02 ; C08L-067/02 ; F16F-015/02 ; (C08L-051/06 C08L-051/08
C08L-067/02)

XP - N1994-097432

AB - J06073276 The compsn. (C) comprises: (C') a resin compsn. of (C1)

60-99 pts. wt. of a thermoplastic polyester resin, (C2) 40-1 pts.wt. of a graft copolymer of organo siloxane, to which (R1) 5-150 pts.wt. of a fibrous material for reinforcing and (R2) 5-60 pts. wt. of a flake material for reinforcing, based on 100 pts.wt. of (C') resin compsn.

- (C2) is pref. prepd. by graft copolymerisation of a vinyl monomer having epoxy gp. onto a composite rubber of a polyorganosiloxane rubber and polyacryl (meth) acrylate rubberamping capacity of (C) is more than 5.0%.

- (C1) is most pref. polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, etc., The vinyl monomer having epoxy gp. in (C2) organo-siloxane is most pref. glycidyl (meth) acrylate, pref. vinyl glycidyl ether, etc., Particle dia. of (C2) is pref. 0.08-0.6 microns. (R1) is most pref. chopped strands of glass fibre.

- USE/ADVANTAGE - Used for vibration damping mould used for parts of car, electric or electronic devices, e.g. parts around car engine, mirror, audio-device. It is improved in vibration damping capacity with maintaining the heat resistance and mechanical strength.

C - C08L67/02 C08L51/06 C08L51/08

IW - VIBRATION DAMP RESIN COMPOSITION MOULD CAR PART COMPOSE POLYESTER ORGANIC POLYSILOXANE POLYVINYL COPOLYMER

IKW - VIBRATION DAMP RESIN COMPOSITION MOULD CAR PART COMPOSE POLYESTER ORGANIC POLYSILOXANE POLYVINYL COPOLYMER

NC - 001

OPD - 1992-08-28

ORD - 1994-03-15

PAW - (MITR) MITSUBISHI RAYON CO LTD

TI - Vibration damping resin compsn. for mould for car parts, etc -

composed of polyester organic-siloxane] and vinyl] copolymer, etc

A01 - [001] 017 ; H0317 ; P0839-R F41 ; P0884 P0839 H0293 F41 ; P0895 P0839 H0293 F41 ;

- [002] 017 ; ND04 ; ND01 ; B9999 B4002 B3963 B3930 B3838 B3747 ; Q9999 Q7954 Q7885 ; Q9999 Q7330-R ; Q9999 Q9234 Q9212 ; Q9999 Q9289 Q9212 ; B9999 B4682 B4568 ; B9999 B4091-R B3838 B3747 ; K9892 ; K9745-R ;

- [003] 017 ; G2891 D00 Si 4A ; A999 A419 ; S9999 S1070-R ; S9999 S1092 S1070 ; B9999 B5254 B5243 B4740 ; B9999 B5209 B5185 B4740 ;

- [004] 017 ; G3010 D00 F80 Al 3A Si 4A O- 6A ; S9999 S1525 ; A999 A419 ; B9999 B5209 B5185 B4740 ;

A02 - [001] 017 ; H0022 H0011 ; G0340-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51

D53 D58 D63 F41 G0384-R ; G0022-R D01 D51 D53 D12 D10 D58 F47 D22-R
 D42 G0599 G0588 G0022 F34 D23 D22 D85 H0146 ; H0124-R ; H0088 H0011 ;
 S9999 S1456-R ; P0088 ;
 - [002] 017 ; H0022 H0011 ; G0340-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51
 D53 D58 D63 F41 G0384-R ; R00799 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10
 D12 D23 D22 D31 D42 D51 D53 D58 D63 D86 F47 F41 H0146 ; H0124-R ;
 H0088 H0011 ; S9999 S1456-R ; P0088 ;
 - [003] 017 ; H0022 H0011 ; G0340-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51
 D53 D58 D63 F41 G0384-R ; R00800 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10
 D12 D23 D22 D31 D42 D51 D53 D58 D63 D87 F47 F41 H0146 ; H0124-R ;
 H0088 H0011 ; S9999 S1456-R ; P0088 ;
 - [004] 017 ; G0022-R D01 D51 D53 D12 D10 D58 F47 D22-R D42 G0599 G0588
 G0022 F34 D23 D22 D85 H0146 ; R00799 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11
 D10 D12 D23 D22 D31 D42 D51 D53 D58 D63 D86 F47 F41 H0146 ; R00800
 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D23 D22 D31 D42 D51 D53 D58
 D63 D87 F47 F41 H0146 ; H0011-R ; H0088 H0011 ; P1445-R F81 ;
 H0124-R ; S9999 S1456-R ; P0088 ;
 - [005] 017 ; ND04 ; ND01 ; B9999 B4002 B3963 B3930 B3838 B3747 ;
 Q9999 Q7954 Q7885 ; Q9999 Q7330-R ; Q9999 Q9234 Q9212 ; Q9999 Q9289
 Q9212 ; B9999 B4682 B4568 ; B9999 B4091-R B3838 B3747 ; K9892 ;
 K9745-R ;
 - [006] 017 ; B9999 B5209 B5185 B4740 ;
 - [007] 017 ; G2891 D00 Si 4A ; A999 A419 ; S9999 S1070-R ; S9999
 S1092 S1070 ; B9999 B5254 B5243 B4740 ; B9999 B5209 B5185 B4740 ;
 - [008] 017 ; G3010 D00 F80 Al 3A Si 4A O- 6A ; S9999 S1525 ; A999
 A419 ; B9999 B5209 B5185 B4740 ;

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-73276

(43) 公開日 平成6年(1994)3月15日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02	L P B	8933-4 J		
C 0 8 K 7/00	K K F	7242-4 J		
	7/02	K K F	7242-4 J	
F 1 6 F 15/02		Q 9138-3 J		
// (C 0 8 L 67/02				

審査請求 未請求 請求項の数4(全9頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-230127

(22) 出願日 平成4年(1992)8月28日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72) 発明者 白井 安則

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2三菱

レイヨン株式会社豊橋事業所内

(72) 発明者 倉地 与志也

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2三菱

レイヨン株式会社豊橋事業所内

(72) 発明者 吉田 友彦

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2三菱

レイヨン株式会社豊橋事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 制振性ポリエステル樹脂組成物およびポリエステル樹脂成形体

(57) 【要約】

【目的】 耐熱性および機械的強度を損なうことなく優れた振動減衰性を有する制振性ポリエステル樹脂組成物ならびに成形体を得る。

【構成】 熱可塑性ポリエステル樹脂60～99重量%とポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体40～1重量%とからなる樹脂成分100重量部と、繊維状強化材5～150重量部と、板状強化材5～60重量部とからなるポリエステル樹脂組成物、およびこのポリエステル樹脂組成物からなり固有減衰能が5.0%以上であるポリエステル樹脂成形体。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性ポリエステル樹脂60～99重量%とポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体40～1重量%とからなる樹脂成分100重量部に対して、繊維状強化材5～150重量部および板状強化材5～60重量部を配合してなることを特徴とする制振性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】 ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体が、ポリオルガノシロキサンゴムとポリアクリル(メタ)アクリレートゴムからなる複合ゴムにエポキシ基含有ビニル系単量体をグラフト重合してなることを特徴とする請求項1記載の制振性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】 熱可塑性ポリエステル樹脂60～99重量%とポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体40～1重量%とからなる樹脂成分100重量部と、繊維状強化材5～150重量部と、板状強化材5～60重量部とからなり、固有減衰能が5.0%以上であることを特徴とするポリエステル樹脂成形体。

【請求項4】 ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体が、ポリオルガノシロキサンゴムとポリアクリル(メタ)アクリレートゴムからなる複合ゴムにエポキシ基含有ビニル系単量体をグラフト重合してなることを特徴とする請求項3記載のポリエステル樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車部品、電器・電子機械部品等の制振性を要求される成形材料用に用いられるポリエステル樹脂組成物に関し、さらに詳しくは耐熱性、機械的特性および振動減衰性に優れた制振性ポリエステル樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】各種成形材料用に使用されるポリエステル樹脂としては、優れた耐熱性および機械的特性を有することから、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートに代表される芳香族ポリエステルが用いられている。近年、自動車のエンジン周りの部品、ミラー関係の部品、オーディオ関係の部品等に対しては、耐熱性や機械的特性とともに振動減衰性が要求されるようになってきている。しかし、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等の芳香族ポリエステル樹脂では、耐熱性および機械的特性には優れているものの、振動減衰性については十分なものではなかった。

【0003】そこで、芳香族ポリエステル樹脂にガラス繊維等の強化繊維あるいは無機充填材等を配合し、剛性の向上による振動減衰性の向上を行う試みや、ポリエステルエラストマーや熱可塑性ポリウレタン等のゴム成分を配合することによって、振動減衰性を向上させる試み等がなされている。

2

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、強化繊維あるいは無機充填材等を配合する方法では、若干の振動減衰性の向上は見られるものの、未だ満足のできるものではなかった。また、ゴム成分を配合する方法では振動減衰性は向上するものの、ポリエステル樹脂の特徴である耐熱性および機械的特性を損なうものであった。そこで、本発明の目的は、ポリエステル樹脂の優れた耐熱性および機械的特性を損なうことなく、優れた振動減衰性を有する制振性ポリエステル樹脂組成物を得ることである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、このような状況に鑑み、ポリエステル樹脂組成物の振動減衰性について鋭意検討した結果、芳香族ポリエステル樹脂にポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体を配合されることによって、耐熱性および機械的特性を損なうことなく、優れた振動減衰性を有するポリエステル樹脂組成物を得ることができることを見出し、本発明に到達したものである。

【0006】すなわち、本発明の制振性ポリエステル樹脂組成物は、熱可塑性ポリエステル樹脂60～99重量%とポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体40～1重量%とからなる樹脂成分100重量部に対して、繊維状強化材5～150重量部および板状強化材5～60重量部を配合してなることを特徴とするものである。また、本発明のポリエステル樹脂成形体は、熱可塑性ポリエステル樹脂60～99重量%とポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体40～1重量%とからなる樹脂成分100重量部と、繊維状強化材5～150重量部と、板状強化材5～60重量部とからなり、固有減衰能が5.0%以上であることを特徴とするものである。

【0007】本発明において、熱可塑性ポリエステル樹脂とは、芳香族を重合体の連鎖単位に有する芳香族ポリエステルであって、芳香族ジカルボン酸あるいはそのエステル形成誘導体とジオール成分あるいはそのエステル形成誘導体とを主成分とする縮合反応により得られる重合体ないしは共重合体である。

【0008】酸成分として使用される芳香族ジカルボン酸あるいはそのエステル形成誘導体としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン1,4-または2,6-ジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、1,1'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸等、またはこれらのジアルキルエステル、ジアリルエステル等のエステル形成誘導体等が挙げられる。また、酸成分としては、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、シュウ酸、コハク酸等の脂肪族ジカルボン酸、またはこれらのエステル形成誘導体等を併せて使用することもできる。

【0009】ジオール成分としては、エチレングリ

3

コール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、デカメチレングリコール、シクロヘキサジオール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリエチレングリコール、ポリ-1, 3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。

【0010】本発明において、好ましく使用される熱可塑性ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート等が挙げられるが、中でもポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートあるいはこれらを主体とする共重合体が、適度の機械的強度を有する点で好ましい。このような熱可塑性ポリエステル樹脂は、樹脂成分中に60~99重量%の範囲で含有され、好ましくは70~90重量%の範囲である。これは、熱可塑性ポリエステル樹脂が60重量%未満では、耐熱性および機械的強度が低下するためであり、逆に99重量%を超えると振動減衰性向上の効果が

ないためである。

【0011】また、熱可塑性ポリエステル樹脂としては、フェノール/テトラクロロエタンの混合溶媒中(重量比1/1)、23℃の温度下での極限粘度 $[\eta]$ が0.5~1.4であることが好ましい。これは、極限粘度が0.5未満では成形品の強度が低下し、逆に1.4を超えると成形時の流動性が低下して充填性が十分でなくなるおそれがあるためである。本発明で使用されるポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体は、樹脂成分中に40~100重量%の範囲で含有され、好ましくは30~100重量%の範囲である。これは、ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体が40重量%を超えると、耐熱性および機械的強度が低下するためであり、逆に10重量%未満では振動減衰性向上の効果がなくためである。

【0012】ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体としては、ポリオルガノシロキサンゴムとポリアルキル(メタ)アクリレートゴムとからなる複合ゴムにエポキシ基含有ビニル系単量体を含む1種以上のビニル系単量体をグラフト共重合させてなるものが好ましい。エポキシ基含有ビニル系単量体由来成分が、グラフト共重合体中に1~40重量%、好ましくは5~30重量%含有されていれば、エポキシ基含有ビニル系単量体以外の他のビニル系単量体を共にグラフト共重合させてもよい。これは、グラフト共重合体中に占めるエポキシ基含有ビニル系単量体が1重量%未満では、ポリエステル樹脂とポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体との相溶性が不良となる傾向にあり、逆に40重量%を超えると溶融混練時にゲル化を生じる可能性があるためである。

4

【0013】エポキシ基含有ビニル系単量体としては、例えば、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ヒドロキシ(メタ)アクリレートのグリシジルエーテル、グリシジライトコネクト等が挙げられ、これらを単独でまたは2種以上を組合せて使用することができる。中でも、グリシジルメタクリレートが好ましい。

【0014】エポキシ基含有ビニル系単量体と共重合可能な他のビニル系単量体としては、例えば、メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のメタクリル酸エステル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル、スチレン、ハロゲン置換スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族アルケニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物等が挙げられ、これらを単独でまたは2種以上を組合せて使用することができる。グラフト共重合体におけるグラフトされたビニル系単量体由来成分の割合は5~50重量%であり、好ましくは10~30重量%である。

【0015】また、本発明で使用されるポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体としては、その平均粒子径が0.08~0.6 μ mの範囲にあることが好ましい。これは、平均粒子径が0.08 μ m未満であると十分な衝撃強度が得られ難く、0.6 μ mを超えると成形体の表面外観が悪化するためである。このような平均粒子径を有するポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体は、複合ゴムラテックスの存在下でエポキシ基含有ビニル系単量体を含む1種以上の単量体を一段または多段で乳化グラフト重合することによって得ることができる。なお、エポキシ基含有ビニル系単量体以外の単量体を使用して多段でグラフト重合する場合は、最終段でエポキシ基含有ビニル系単量体を添加することが好ましい。

【0016】なお、グラフト重合においては、グラフト共重合体の枝にあたる成分(ここではエポキシ基含有ビニル系単量体を含む1種以上の単量体由来成分)が幹成分(ここでは複合ゴム)にグラフトせず枝成分だけで重合して得られるフリーポリマーも副生し、グラフト共重合体とフリーポリマーの混合物として得られるが、本発明においてはこの両者を合わせてグラフト共重合体という。

【0017】ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体を構成する複合ゴムとしては、ポリオルガノシロキサンゴム成分1~99重量%とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分99~1重量%とが、分離できないように相互に絡み合った一体化構造を有し、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分との合計量が100重量%であるものが好ましい。これは、複合ゴムとしてポリオルガノシロキサン

5

ゴム成分が99重量%を超えると成形体の表面外観が悪化し、逆に1重量%未満であると耐衝撃性が低下する傾向にあるためである。さらに好ましくは、ポリオルガノシロキサンゴム成分が5~95重量%とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分が95~5重量%とかなるものである。

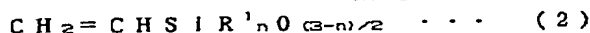
【0018】上記複合ゴムを構成するポリオルガノシロキサングムは、オルガノシロキサンとポリオルガノシロキサン用架橋剤(以下架橋剤Aという)および所望によりポリオルガノシロキサングム用グラフト交差剤(以下グラフト交差剤Aという)を乳化重合することによって微粒子として得ることができる。

【0019】ポリオルガノシロキサングムの調製に用いられるオルガノシロキサンとしては、3員環以上の環状オルガノシロキサンが用いられ、好ましくは3~6員環のものである。このような環状オルガノシロキサンとしては、例えば、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサン、テトラメチレンテトラフェニルシクロテトラシロキサ*



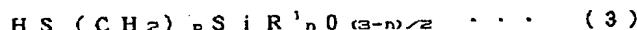
【0023】

※ ※ 【化2】



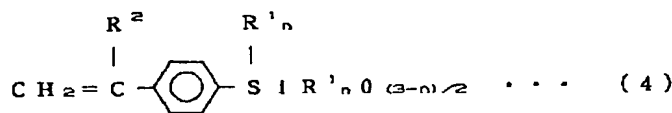
【0024】

★ ★ 【化3】



【0025】

☆30☆ 【化4】



【0026】(各式中、R¹はメチル基、エチル基、プロピル基またはフェニル基を示し、R²は水素原子またはメチル基を示し、nは0、1または2を示し、pは1~6の整数を示す。)中でも、一般式(1)で示される単位を形成し得る(メタ)アクリロイルオキシアルキルシロキサンが、グラフト効率がよく効率的にグラフト鎖を形成できるとともに、これを用いた本発明の組成物が優れた衝撃強度を有するため好ましい。(メタ)アクリロイルオキシアルキルシロキサンの中では、メタクロイルオキシアルキルシロキサンが好ましく、例えば、β-メタクリロイルオキシエチルジメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルジメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルジメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシブ

*ン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン等が挙げられ、これらを単独あるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0020】架橋剤Aとしては、トリアルコキシアルキルあるいはアリールシランまたはテトラアルコキシシラン等の3官能あるいは4官能のものが用いられ、例えば、トリメトキシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラn-プロポキシシラン、テトラブトキシシラン等が挙げられる。中でも、テトラエトキシシランに代表されるテトラアルコキシシランが好ましい。

【0021】グラフト交差剤Aとしては、ポリオルガノシロキサングムを調製する際には反応せず、その後の複合ゴム調製のためのポリオルガノシロキサングム存在下でのポリ(メタ)アクリレートゴムの重合の際あるいはグラフト重合の際に反応する反応基を有するシロキサンであり、例えば、次の一般式(1)~(4)で示される単位を形成し得る化合物等を挙げるができる。

【0022】

【化1】

ロリルエトキシジエトキシシラン、γ-メタクロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、δ-メタクロイルオキシブチルジエトキシメチルシラン等が挙げられる。

【0027】一般式(2)で示される単位を形成し得るビニルシロキサンとしては、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等が挙げられる。また、一般式(3)で示される単位を形成し得るメルカプトシロキサンとしては、γ-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、γ-メルカプトオウロビトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルジエトキシエチルシラン等が挙げられる。さらに、一般式(4)で示される単位を形成し得る化合物としては、p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0028】ポリオルガノシロキサングム中、環状オル

ガノシロキサンに由来する成分の含有量は60重量%以上、好ましくは70重量%以上であり、架橋剤Aに由来する成分の含有量は0.1~30重量%であり、グラフト交差剤Aに由来する成分の含有量は0~10重量%である。

【0029】このポリオルガノシロキサンゴム成分のラテックスの製造にあたっては、例えば、米国特許第2891920号明細書、同第3294725号明細書等に記載された方法を用いることができる。本発明においては、オルガノシロキサンと架橋剤Aとグラフト交差剤Aとの混合液をアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸等のスルホン酸系乳化剤の存在下で、例えばホモナイザー等を用いて水と剪断混合する方法で製造することが好ましい。スルホン酸系乳化剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸がオルガノシロキサンの乳化剤として作用すると同時に、重合開始剤としても作用するので好ましい。この際、アルキルベンゼンスルホン酸金属塩、アルキルスルホン酸金属塩等を併用すると、グラフト重合を行う際にポリマーの乳化状態を安定に維持することができ好ましい。

【0030】複合ゴムを構成するポリアルキレン(メタ)アクリレートゴム成分は、以下に示すアルキル(メタ)アクリレート、ポリアルキル(メタ)アクリレートゴム用架橋剤(以下架橋剤Bという)およびポリアルキル(メタ)アクリレートゴム用グラフト交差剤(以下グラフト交差剤Bという)を用いて合成することができる。この合成は、好ましくは上記ポリオルガノシロキサンゴムラテックス存在下で乳化重合で行うのが好ましい。これによって、ポリオルガノシロキサンゴムとポリアルキル(メタ)アクリレートゴムが相互に分離不可能に絡み合っ

て一体化してなる複合ゴムが得られる。【0031】アルキル(メタ)アクリレートとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-ラウリルメタクリレート等のアルキルメタクリレート等が挙げられる。中でも、n-ブチルアクリレートを用いることが好ましい。

【0032】架橋剤Bとしては、多官能性(メタ)アクリレートを用いることができ、例えば、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート、アリルメタクリレート等が挙げられる。

【0033】グラフト交差剤Bとしては、反応性の異なる2種の不飽和基を有する化合物が用いられ、このような化合物の例としてはアリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアネート等が挙げられる。トリアリルシアヌレートおよびトリアリルイソシ

アネートは、いずれも3つのアリル基が反応するときの反応性は等しいように見えるが、最初のアリル基が反応した後で第2、第3のアリル基が反応するときの反応性は、最初のアリル基が反応するときの反応性とは異なるため、反応性の異なる不飽和基を有しているとみなすことができる。アリルメタクリレートの場合は、その2つの不飽和基の中で反応性の低い不飽和基も1部重合中に反応して架橋サイトとして働き、しかも重合時にこれらが全て反応することがないので、残った不飽和基がその後のグラフト重合時にグラフトサイトとして働くものである。これら架橋剤Bおよびグラフト交差剤Bは、各々単独あるいは2種以上を組合せて用いることができ、アリルメタクリレートにこれら両者を兼ねさせることが好ましい。

【0034】これら架橋剤Bおよびグラフト交差剤Bの使用量は、それぞれポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分中に0.1~10重量%である。架橋剤Bおよびグラフト交差剤Bとしてアリルメタクリレートを用いる場合には、ポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分中に0.2~20重量%の範囲で用いられ、その他の架橋剤Bやグラフト交差剤Bを使用しなくてもよい。

【0035】上記ポリオルガノシロキサンゴムとポリアルキル(メタ)アクリレートゴムからなる複合ゴムは、乳化重合法で製造するのが好適であり、まず、ポリオルガノシロキサンゴムを乳化重合法で調製し、次いでこのポリオルガノシロキサンゴムラテックス存在下でアルキル(メタ)アクリレートゴム合成用の単量体を乳化重合するのが好ましい。

【0036】ポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分の重合は、ポリオルガノシロキサンゴムラテックス中に上記アルキル(メタ)アクリレート、架橋剤Bおよびグラフト交差剤Bを添加して重合を行う。これらの添加は一括添加でもよく、重合系への滴下でもよい。重合の進行とともに、ポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分がポリオルガノシロキサンゴム成分と両者の境界において、相互に絡み合った架橋網目を形成し、ポリオルガノシロキサンゴム成分の重合にあたってグラフト交差剤Aを用いた場合には、ポリオルガノシロキサンゴム成分へのポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分のグラフトの生じ、いずれにしても両ゴム成分が実質上相互に分離できない複合ゴムラテックスが得られる。

【0037】この複合ゴムは、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とが、一部絡み合った状態で架橋しているため、アセトン、トルエン等の通常の有機溶剤では抽出分離できないものである。本発明で使用される複合ゴムとしては、ポリオルガノシロキサンゴム成分の環状オルガノシロキサンに由来する成分がジメチルシロキサンの繰返し単位を有し、ポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分のアルキル(メタ)アクリレートがn-ブチルアクリレー

トであるものが好ましい。

【0038】本発明で使用する繊維状強化材としては、ガラス繊維等の無機繊維、炭素繊維、耐熱有機繊維等が挙げられる。具体的には、繊維径1~20 μ m、繊維長10mm以下のガラス繊維または炭素繊維のチョップドストランド、ガラス繊維ミルドファイバー、ピッチ系炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維、芳香族ポリイミド繊維、芳香族ポリアミドイミド繊維、およびこれらを組合せたものを使用することができるが、ガラス繊維のチョップドストランドが好ましい。これら繊維状強化材の配合量は、樹脂成分100重量部に対して5~150重量部の範囲である。これは、繊維状強化材が150重量部を超えると流動加工性が低下するためであり、逆に5重量部未満では十分な機械的特性が得られないためである。

【0039】本発明で使用する板状充填材としては、マイカ、ガラスフレーク、タルク等が挙げられる。具体的には、粒径5~700 μ mのマイカ、ガラスフレーク、およびこれらを組合せたものを使用することができるが、特に好ましくはマイカである。これら板状充填材の配合量は、樹脂成分100重量部に対して5~60重量部の範囲である。これは、板状充填材が60重量部を超えると流動加工性が低下するためであり、逆に5重量部未満では振動減衰特性が十分なものが得られないためである。また、粒径が5 μ m未満の場合には振動減衰性に対する効果が少なく、700 μ mを超えると流動加工性および表面外観が低下する傾向にあるためである。

【0040】上記以外に、本発明の効果を損なわない範囲内において、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の無機難燃剤、ハロゲン系あるいはリン系等の有機系難燃剤、金属粉等の充填材、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、分散剤、カップリング剤、発泡剤、架橋剤、着色剤等の添加剤を添加することもできる。

【0041】上記のようなポリエステル組成物を射出成形等の通常の成形法によって成形され、得られたポリエステル樹脂成形体は固有減衰能が5.0%以上である。これは、固有減衰能が5.0%未満であると制振材料として十分な振動減衰性を示さず、例えば、自動車用ミラー支持部材として使用した場合には、エンジン等の振動を十分に吸収することができずミラーの振動が大きくなるためである。ここで、固有減衰能(S. D. C)は、幅12.7mm、長さ127mm、厚さ3mmの試験片を成形し、この試験片1を図1に示したようなギャップセンサー2及びエレクトロマグネット3を有する装置に固定して、試験片1の一端に自由振動を与えてデジタルオシロスコープを使用して減衰曲線を測定した後、次の式を用いて算出したものである。

【0042】

$$\text{【数1】 } S. D. C (\%) = (\Delta W / W) \times 100 = \{ (A_n^2 - A_{n+1}^2) / A_n^2 \} \times 100$$

(式中、Wは振動エネルギー、 ΔW は1サイクルに失われるエネルギー、 A_n はn番目の振動の大きさ、 A_{n+1} はn+1番目の振動の大きさを示す。)

【0043】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を具体的に説明する。実施例において、曲げ弾性率はASTMD790に準拠して、荷重たわみ温度はASTMD648に準拠して測定した。また、振動特性の測定は、前述の固有減衰能の測定方法に従って測定した。なお、実施例で使用了ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体としては、ポリオルガノシロキサンエアテックス8.9重量部にn-ブチルアクリレート71.1重量部と架橋剤等を添加してラジカル重合を行い、得られた複合ゴムラテックスにメチルメタクリレート10重量部とグリシジルメタクリレート10重量部をグラフト重合させたものを用いた。

【0044】実施例1~9

固有粘度 $[\eta]$ が1.0のポリブチレンテレフタレート、ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体、繊維径13 μ mで繊維長3mmのガラス繊維および粒径5~600 μ mのマイカとを表1に示した割合で配合し、V型ブレンダー中で5分間均一に混合した。この混合物を直径60mmのベント式溶融押出機に投入し、シリンダー温度250~290℃で押し出し、ポリエステル樹脂組成物のペレットを得た。得られたポリエステル樹脂組成物のペレットを、直径32mm、3オンスのスクリー式射出成形機で、シリンダー温度250~290℃、金型温度80~130℃、成形サイクル40秒にて射出成形し試験片を得た。得られた試験片を用いて、曲げ弾性率、荷重たわみ温度および固有減衰能を測定し、その結果を表1に示した。

【0045】実施例10~18

固有粘度 $[\eta]$ が0.8のポリエチレンテレフタレート、ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体、繊維径13 μ mで繊維長3mmのガラス繊維および粒径5~600 μ mのマイカとを表1に示した割合で配合し、実施例1~9と同様の方法でポリエステル樹脂組成物のペレットを得た。得られたポリエステル樹脂組成物のペレットを、実施例1~9と同様の方法で試験片を成形し、得られた試験片を用いて曲げ弾性率、荷重たわみ温度および固有減衰能を測定し、その結果を表1に示した。

【0046】比較例1~7

固有粘度 $[\eta]$ が1.0のポリブチレンテレフタレート、ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体、繊維径13 μ mで繊維長3mmのガラス繊維および粒径4 μ mのマイカとを表1に示した割合で配合し、実施例1~9と同様の方法でポリエステル樹脂組成物のペレットを得た。得られたポリエステル樹脂組成物のペレットを、実施例1~9と同様の方法で試験片を成形し、得られた試験片を用いて曲げ弾性率、荷重たわみ温度および固有

減衰能を測定し、その結果を表2に示した。

【0047】比較例8～12

固有粘度 $[\eta]$ が0.8のポリエチレンテレフタレート、ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体、繊維径 $13\mu\text{m}$ で繊維長3mmのガラス繊維および粒径 $4\mu\text{m}$ のマイカとを表1に示した割合で配合し、実施例1～9と同様の方法でポリエステル樹脂組成物のペレットを*

*得た。得られたポリエステル樹脂組成物のペレットを、実施例1～9と同様の方法で試験片を成形し、得られた試験片を用いて曲げ弾性率、荷重たわみ温度および固有減衰能を測定し、その結果を表2に示した。

【0048】

【表1】

	PBT (重量%)	PET (重量%)	ポリオルガノシロキサン系 共重合体 (重量%)	ガラス繊維 (重量部)	マイカ		ガラスフレーク		曲げ弾性率 (kg/cm^2)	荷重たわみ 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	固有減衰能 (%)
					粒径 (μm)	配合量 (重量部)	粒径 (μm)	配合量 (重量部)			
実施例1	98	-	2	15	7	15	-	-	6.0×10^4	215	5.00
実施例2	98	-	2	15	600	15	-	-	6.5×10^4	221	5.01
実施例3	98	-	2	60	600	40	-	-	11.9×10^4	223	5.04
実施例4	98	-	2	125	600	25	-	-	15.3×10^4	225	5.01
実施例5	98	-	2	60	-	-	600	40	10.9×10^4	223	5.03
実施例6	90	-	10	50	600	15	-	-	9.5×10^4	220	5.12
実施例7	80	-	20	15	7	50	-	-	9.2×10^4	218	5.39
実施例8	80	-	20	15	600	50	-	-	9.6×10^4	220	5.39
実施例9	65	-	35	50	600	15	-	-	6.2×10^4	209	5.49
実施例10	-	98	2	15	7	15	-	-	6.8×10^4	235	5.10
実施例11	-	98	2	15	600	15	-	-	7.0×10^4	237	5.17
実施例12	-	98	2	60	500	40	-	-	12.8×10^4	251	5.19
実施例13	-	98	2	125	600	25	-	-	16.5×10^4	253	5.06
実施例14	-	98	2	60	-	-	600	40	12.0×10^4	251	5.16
実施例15	-	80	10	50	600	15	-	-	10.2×10^4	248	5.36
実施例16	-	80	20	15	7	50	-	-	10.1×10^4	234	5.46
実施例17	-	80	20	15	600	50	-	-	10.4×10^4	238	5.94
実施例18	-	65	35	50	600	15	-	-	9.4×10^4	232	5.52

【0049】

【表2】

	PBT (重量%)	PET (重量%)	4'リリル/70 19n系7'77 共重合体 (重量%)	ガラス繊維 (重量部)	マイカ		曲げ弾性率 (kg/cm ²)	荷重たわみ 温度 (℃)	固有減衰能 (%)
					粒径 (μm)	配合量 (重量部)			
比較例1	100	-	-	50	4	15	9.0×10^4	220	4.41
比較例2	99.5	-	0.5	50	4	50	8.8×10^4	218	4.50
比較例3	99.5	-	0.5	15	4	15	6.5×10^4	210	4.55
比較例4	90	-	10	50	-	-	7.9×10^4	216	4.03
比較例5	90	-	10	-	600	15	3.8×10^4	201	4.66
比較例6	55	-	45	50	4	15	5.2×10^4	178	4.72
比較例7	55	-	45	45	-	-	5.1×10^4	176	4.70
比較例8	-	100	-	50	4	15	10.0×10^4	251	4.44
比較例9	-	99.5	0.5	50	4	15	9.8×10^4	250	4.47
比較例10	-	99.5	0.5	15	4	50	7.1×10^4	240	4.51
比較例11	-	90	10	50	-	-	9.6×10^4	249	4.33
比較例12	-	90	10	-	600	15	4.3×10^4	224	4.71
比較例11	-	55	45	50	4	15	8.0×10^4	189	4.76
比較例12	-	55	45	45	-	-	5.9×10^4	187	4.76

【0050】

【発明の効果】本発明の制振性ポリエステル樹脂組成物は、ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体、繊維状強化材および板状強化材を配合することによって、耐熱性および機械的特性を損なうことなく、振動減衰性にも優れた成形品を得ることができるものであり、各種自動車部品、電器・電子関連部品等の制振性を要求される

成形材料として広く使用できるものである。

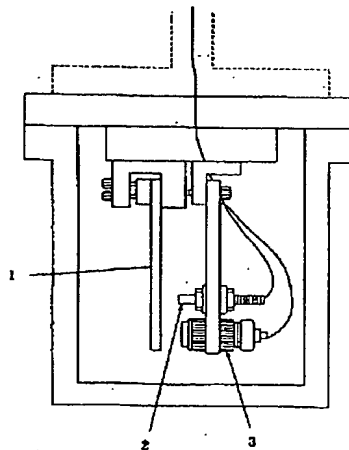
【図面の簡単な説明】

【図1】固有減衰能を測定するための装置を示す図

【符号の説明】

- 1 . . . 試験片
- 2 . . . ギャップセンサー
- 3 . . . エレクトロマグネット

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 51:08 51:06)				
(72)発明者 中田 章			(72)発明者 西山 勝廣	
広島県大竹市御幸町20番1号三菱レイヨン 株式会社中央研究所内			千葉県野田市山崎2641東京理科大学理工学 部機械工学科内	